

ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСА ОТДАЧИ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ИК-ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОЛИСТИРОЛА И КОМПОЗИТА ПОЛИСТИРОЛА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ПОЛУЧЕННЫХ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ СТИРОЛА

© 2022 г. И. А. Фролов^а, С. Р. Аллаяров^{а, *}, Л. А. Калинин^б, Е. М. Толстопятов^б, П. Н. Гракович^б, Л. Ф. Иванов^б

^а Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

^б Государственное научное учреждение “Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси”, Гомель, 246050 Беларусь

*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 27.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 13.07.2022 г.

Исследован процесс формирования импульса отдачи продуктов лазерной абляции полистирола и его композита с углеродными нанотрубками (УНТ). Показана возможность использования малых доз предварительного γ -облучения (40–70 кГр) стирола для получения в нем устойчивых дисперсий УНТ. Вследствие повышения вязкости радиолитованного стирола в результате частичной олигомеризации время седиментации дисперсии УНТ в нем многократно увеличивается, что позволяет путем последующего дополнительного γ -облучения получать твердые гомогенные дисперсии для изготовления лазерных абляционных мишеней. Средняя скорость абляции индивидуального полимера при мощности лазерного излучения 40–45 Вт составляет 10.3 мг/с, и она линейно снижается пропорционально количеству введенного в матрицу полистирола УНТ. При этом наблюдается экстремальная зависимость удельного и максимального импульса отдачи от содержания УНТ в композите с минимумами, соответственно, при $C_{уд} = 4.01 \pm 0.05$ мкН с/Дж и $C_m = 38.66 \pm 0.10$ мкН с, наблюдаемыми при абляции композита, содержащего 0.04 \pm 0.10 вес. % УНТ. Удельный импульс отдачи продуктов лазерной абляции мишеней из индивидуального полистирола (5.8 мкН/Дж) и его композита с УНТ (7.6 мкН/Дж) по-разному зависят от дозы их предварительной γ -обработки. В отличие от радиолитованного композита, когда с дозой предварительного радиолитованного полистирола падает импульс отдачи, при абляции радиолитованного полистирола его значение повышается с дозой γ -обработки.

Ключевые слова: стирол, гамма-облучение, олигомеризация, полистирол, углеродные нанотрубки, лазерная абляция, импульс отдачи газообразных продуктов

DOI: 10.31857/S0023119322060067

ВВЕДЕНИЕ

Использование малых космических аппаратов существенно снижает затраты на их создание из-за меньшего количества компонентов, а также затраты на запуск. Кроме того, использование спутников меньшего размера приводит к снижению ущерба от их потери [1]. Создание эффективной тяги с использованием энергии направленного излучения лазера для орбитального маневра малых космических аппаратов в воздушном и космическом пространстве является актуальной научно-технической проблемой при разработке и создании аэрокосмических транспортных систем [2, 3]. Для этой операции могут быть использованы реактивные установки на основе химических и электрореактивных двигателей, а также двига-

тели с лазерной тягой (ЛРД). Использование ЛРД для этой цели в ряде случаев является наиболее перспективным, поскольку, используя энергию удаленного источника и экологически безопасное рабочее вещество, обеспечивают невысокую энергетическую стоимость тяги и высокий уровень удельного и суммарного импульсов. Одной из важнейших и значимых задач при разработке ЛРД является выбор эффективного рабочего вещества.

В работе [4] сообщается о результатах исследования возможности формирования реактивной тяги, создаваемой потоком продуктов лазерной абляции (ЛА) политетрафторэтилена (ПТФЭ). Количественные характеристики реактивной тяги регистрировались с использованием электрон-

ных микровесов, на которых размещена лазерная мишень. Развивая данное направление, в рамках настоящей работы впервые исследован импульс отдачи продуктов ЛА полистирола (ПС) и композита на его основе с углеродными нанотрубками (УНТ).

Композиты ПС с УНТ в настоящее время представляют большой интерес для использования в широком спектре электронных, аэрокосмических и военных применениях [5–7]. Одним из важнейших задач при изготовлении таких композитов является обеспечение равномерного распределения УНТ в полимерной матрице, для чего используются методы смешивания УНТ в растворе или в расплаве полимера, полимеризация стирола *in situ* [5] или его радиационная твердофазная полимеризация [8], а также другие способы изготовления композитов ПС с УНТ. В большинстве случаев [8–10] для приготовления композитов ПС + УНТ добавляется третий компонент [7–9] с целью функционализации УНТ [9] или для мицеллообразования [9], что приводит к загрязнению композита остатками добавки. В настоящем сообщении рассматривается способ получения твердой гомогенной дисперсии УНТ в ПС путем радиационной блочной полимеризации устойчивой дисперсии УНТ в матрице олигомеров стирола. Известно, что при облучении малыми дозами радиации различных мономеров [9], в том числе стирола [10], происходит олигомеризация, приводящая к повышению вязкости состава. В представленной работе это использовано для увеличения стабильности дисперсии наночастиц в матрице радиолизованного мономера. Такой способ использования предварительного облучения ионизирующей радиацией малыми дозами для повышения устойчивости дисперсии наночастиц в подобных системах в литературе не описан.

Результаты исследования совместного влияния ионизирующей радиации и лазерного излучения на отдельные полимеры (полиэтилен [11], поливиниловый спирт [12], полиамид [13], поливинилиденфторид [14], ПТФЭ [15]) показали, что γ -радиолиз может оказывать как ускоряющее [11–13, 15], так и замедляющее действие [14] на скорость ЛА. Причинами этого могут быть изменения молекулярного строения полимера, зависящие от его химической природы. Вторичными причинами, непосредственно имеющими отношение к взаимодействию полимера с лазерным излучением, могут быть изменения коэффициента поглощения и вязкости расплава, индуцированные облучением ионизирующей радиацией.

Таким образом, основная задача настоящей работы – всестороннее изучение импульса отдачи газообразных продуктов лазерной абляции ПС и композита ПС с УНТ, полученных радиационной полимеризацией стирола, а также влияние на

процесс абляции дозы предварительного γ -облучения твердой полимерной мишени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе были использованы углеродные нанотрубки газофазного синтеза марки УНТ-90Т, производства ООО OCSiAl [16] и стирол степени очистки: марки “ч.”. УНТ в работе использовались без дополнительной очистки.

Гамма-облучение

Радиолиз образцов проводился на воздухе γ -лучами Co^{60} на УНУ “Гамма-100” ИПХФ РАН при 30°C. Мощность дозы облучения 2.8 Гр/с. Перед облучением образцы были откачаны до остаточного давления 0.13 Па.

Облучение непрерывным ИК-излучением CO₂-лазера

Лазерные мишени формировали в виде прямоугольных брусков размером 12 × 12 × 3 мм из ПС и композитов ПС+УНТ, полученных радиационной подпучковой полимеризацией стирола при комнатной температуре при дозе облучения 200 кГр. При изготовлении мишеней использовался пресс, снабженный электрообогреваемыми плитами, подключенными к терморегулятору, позволяющему регулировать скорость нагрева плит и поддерживать постоянную температуру. Образцы ПС и его композита прогревались при температуре 160°C в течение 15 мин с последующим прессованием в пластинки в течение 5 мин под давлением 60 кг/см². Охлаждение образцов до 25°C производилось со скоростью 12°C/мин.

Облучение ИК-лазером проводилось в камере установки ВУП-4, подробно описанной ранее [15], дополнительно оборудованной газовым лазером ЛГН-703 (длина волны 10.6 мкм, диаметр луча на поверхности мишени 9 мм). Для ввода излучения в камеру абляции использовалось вакуум – плотное окно из монокристалла NaCl. Камера абляции откачивалась диффузионным насосом до начального давления не хуже 1 Па. Перед экспериментом лазер включался на “прогон” в течение 5 мин для стабилизации мощности и модовой структуры луча. Мощность лазерного луча на поверхности мишени составляла 40–45 Вт. Электронные микровесы регистрировали изменение усилия (комплексного параметра веса мишени и реактивной силы) на платформу с мишенью с временным шагом 0.1265 с передачей данных в компьютер.

Устойчивость дисперсии УНТ в среде стирола и стирольной смолы

Устойчивость дисперсной системы, содержащей УНТ, изучалась по времени их оседания в чистом стироле или в стирольной смоле, полученной после облучения стирола различными дозами γ -лучей ^{60}Co .

Перед введением в стирольную смолу или в чистый стирол навески УНТ смачивались в исходном стироле для приготовления маточной смеси, содержащей 1 г УНТ в 1 мл стирола. Видеофиксация процесса седиментации дисперсии УНТ в таких системах проводилась в стеклянных ампулах диаметром 1.5 см, наполненных стиролом или смолой, с добавкой 0.1 мг маточной смеси на 20 мл реакционной смеси. Из полученных данных по раскадровке снятого видео строились зависимости скорости седиментации частиц в образце от времени, обработкой которых были получены зависимости вязкости образца от предварительного γ -облучения по формуле Стокса [17]: $F = 6\pi\mu vr$, где F – сила сопротивления движению шарика, r – радиус шарика, μ – коэффициент вязкости жидкости, v – скорость поступательного движения шара. Полученные данные по вязкости дополнительно сверялись с экспериментальными данными из вискозиметрических измерений.

Далее определялась фазовая устойчивость (устойчивость по отношению к расслоению, при котором возникает система с другой концентрацией частиц, способная сосуществовать с исходной). Этот вид устойчивости аналогичен фазовой устойчивости обычных растворов [18]). В стирол и стирольную смолу вводились УНТ в концентрации 0.015 вес. %, перемешивая на ультразвуковой мешалке. В полученной системе через микроскоп марки “МБС-9” производилось наблюдение агрегативной устойчивости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Устойчивые дисперсии углеродных нанотрубок в радиолитованном стироле

На рис. 1 приведены результаты, характеризующие устойчивость дисперсии УНТ в стироле от дозы γ -облучения. Оптимальная вязкость стирольной смолы, обеспечивающая устойчивость дисперсии системы стирол + УНТ более 30 ч, достигалась в образцах, облученных дозой 40–70 кГр. При вязкости радиолитованного дозой выше 100 кГр стирола последующая обработка ультразвуком приводит к вспениванию смеси, а при дозе ниже 10 кГр происходит расслоение; оба крайних режима считаются неприемлемыми.

Таким образом, показана возможность получения дисперсии УНТ в матрице ПС с использованием предварительного облучения стирола малыми дозами радиации. Полученная при этом

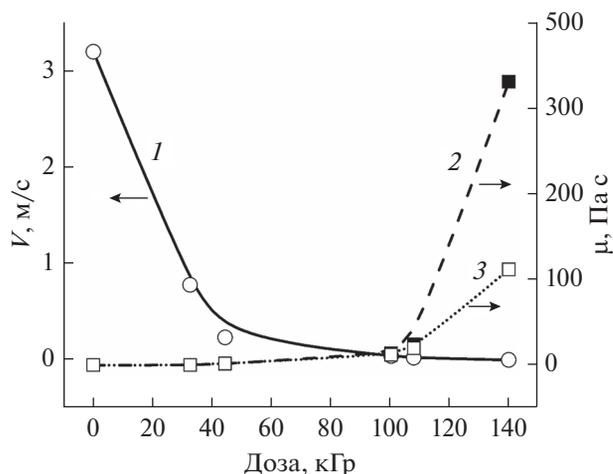


Рис 1. Зависимость скорости падения частиц УНТ в системе УНТ + стирол (1) и вязкости стирола (2, 3) от дозы предварительного γ -облучения. Вязкость стирола определялась методом Стокса (2) и седиментационной вискозиметрией (3).

стирольная смола обеспечивает фазовую устойчивость дисперсии УНТ + стирол с заданным составом. Дополнительное γ -облучение таких составов позволяет в дальнейшем перевести их в твердую дисперсию УНТ в полимерной матрице.

Лазерные мишени из ПС или ПС+УНТ для абляции были получены радиационной полимеризацией при комнатной температуре при дозе облучения 200 кГр.

Лазерная абляция ПС и ПС + УНТ до и после γ -облучения

Изменение нагрузки на электронные платформенные микровесы во время абляции ПС (кривая 1) и композита УНТ + ПС (кривые 2, 3) от момента включения (точка А) и до отключения лазера (точка Д) представлены на рис. 2. Регистрируемая нагрузка является результатом действия двух противоположно направленных сил – снижающегося в процессе абляции веса мишени и реактивной силы от выброса потока продуктов разложения, прижимающей мишень к платформе. После прекращения облучения (точка Д на рис. 2) реактивная сила исчезает, поэтому перепад показаний между точками Д и Е численно равен величине реактивной силы. Разница показаний прибора до подачи излучения на мишень (точка Б) и после отключения лазера (точка Е) численно равна убыли веса мишени за все время облучения (15 с). По этим данным вычислена средняя скорость абляции.

Введение в ПС УНТ изменяет как количественные, так и качественные характеристики абляции. Наиболее чувствительным параметром является

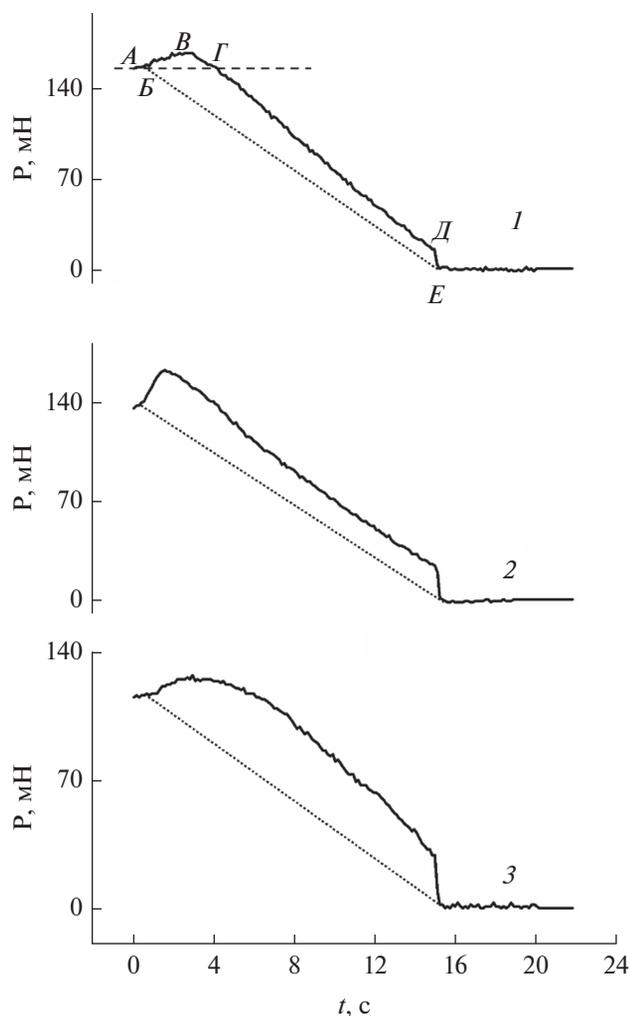


Рис. 2. Зависимость общей нагрузки на платформу микровесов от времени воздействия лазерного излучения на ПС (1) и ПС + УНТ (2, 3). Содержание УНТ в композите 0.11 вес. % (2) и 0.37 вес. % (3).

форма и величина начального выброса. При введении 0.11 вес.% УНТ в ПС время возникновения разворотной точки на кривой (точка *B*) укорачивается с 4 до 2 с, что обусловлено, по-видимому, изменением состава продуктов разложения и скорости их выброса из мишени. Причиной этого может быть изменение температуры вследствие повышения коэффициента поглощения лазерного излучения. В то же время в образце композита, содержащего 0.37 вес. % УНТ время возникновения разворотной точки увеличивается с 4 до 6 с. В этом случае можно предположить влияние сокращения глубины активной зоны абляции из-за высокого коэффициента поглощения излучения.

Для сравнительного анализа импульса силы, наблюдаемой в ходе ЛА различных материалов в работе [19] предложена следующая формула:

$$I = \int_0^t F_t(t) dt, \quad (1)$$

где I – импульс мкН с, F_t – создаваемое усилие на мишень мкН за время воздействия лазерного излучения t [с]. При оценке эффективности лазерного реактивного двигателя (ЛРД), особое внимание уделяется значению удельного импульса отдачи (C_m):

$$C_m = \frac{I}{E} = \frac{\int_0^t F_t(t) dt}{\int_0^t N_t(t) dt}, \quad (2)$$

где E – энергия лазерного излучения [Дж], N_t – мощность лазерного луча [Дж/с].

В случае непрерывного облучения с постоянной мощностью интеграл в знаменателе можно заменить произведением мощности луча P на время облучения t ,

$$E = Pt.$$

Следует отметить, что существуют работы, рассматривающие ПС в качестве топлива для ЛДР [20]. Однако в литературе отсутствует сведения об исследованиях влияния предварительного радиоллиза на импульс отдачи газообразных продуктов ЛА полимеров.

С использованием формул (1) и (2) был посчитан удельный импульс отдачи при лазерной абляции ПС и ПС + УНТ в зависимости от дозы предварительного γ -облучения. Полученные результаты представлены на рис. 3 в виде зависимости удельного (кривая 1) и максимального импульса реактивной отдачи (кривая 2) продуктов абляции при ЛА композита ПС + УНТ от содержания УНТ. Видна корреляция между удельным и максимальным импульсом газообразных продуктах ЛА в композите ПС с УНТ. Стоит заметить, что удельный импульс отдачи газообразных продуктов абляции ПС более чем в 2 раза больше, чем аналогичный параметр лазерной абляции ПТФЭ $C_m = 2.76 \pm 0.06$ мкН/Дж [10].

На рис. 4 приведена зависимость средней скорости потери веса мишени из композита ПС + УНТ в ходе ЛА от массового содержания УНТ. Скорость абляции ПС без добавок составляет 10.3 мг/с и она линейно снижается пропорционально количеству введенного в образец полимера УНТ. В результате введения 0.027; 0.055; 0.11 и 0.37 вес. % УНТ в матрицу ПС средняя скорость ЛА полимера снижается на 3, 6, 10 и 30% соответственно.

На рис. 5 представлена зависимость удельного импульса отдачи газообразных продуктов лазерной абляции ПС (кривая 1) и композита ПС + УНТ, содержащего 0.37 вес. % УНТ (кривая 2), от дозы

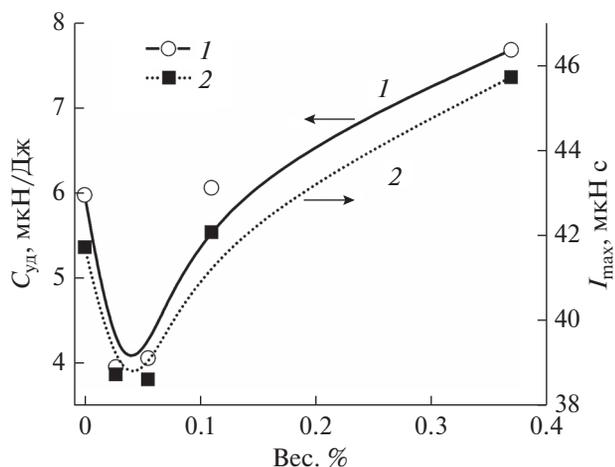


Рис. 3. Удельный (1) и максимальный (2) импульс отдачи газообразных продуктов лазерной абляции ПС + УНТ от массового содержания УНТ в композите. Время облучения лазером 15 с.

предварительного γ -облучения лазерных мишеней. Как видно, с увеличением дозы предварительного γ -облучения наблюдается незначительное повышение удельного импульса отдачи газообразных продуктов ЛА, а в случае абляции композита ПС + УНТ, наоборот, с повышением дозы его предварительного облучения происходит снижение удельного импульса отдачи. По-видимому, это обусловлено упомянутыми выше изменениями состава радиолитизированных мишеней и, соответственно, состава и скорости выброса продуктов абляции.

Известно [21], что в ходе радиолитизации чистого УНТ наблюдается отрыв атомов углерода, их распыление и осаждение на поверхности УНТ в виде аморфного углеродного слоя. Видимо, при γ -облучении композита ПС + УНТ также происходит аналогичный процесс образования радиолитических атомов углерода из УНТ, которые, накапливаясь с дозой радиолитизации мишени, повышают устойчивость композита к лучу лазера.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- малые дозы (40–70 кГр) γ -облучения стирола, повышая вязкость мономерной среды в результате частичной олигомеризации, позволяют многократно увеличить время седиментации дисперсии УНТ в жидком радиолитизованном стироле. Дополнительное γ -облучение таких дисперсий дозой около 200 кГр позволяет получать стабильные твердые гомогенные дисперсии УНТ в ПС для дальнейшего использования в качестве мишеней для ЛА;

- на примере ЛА мишеней из ПС и его композита с УНТ опробован способ определения импульса отдачи газообразных продуктов из кривой

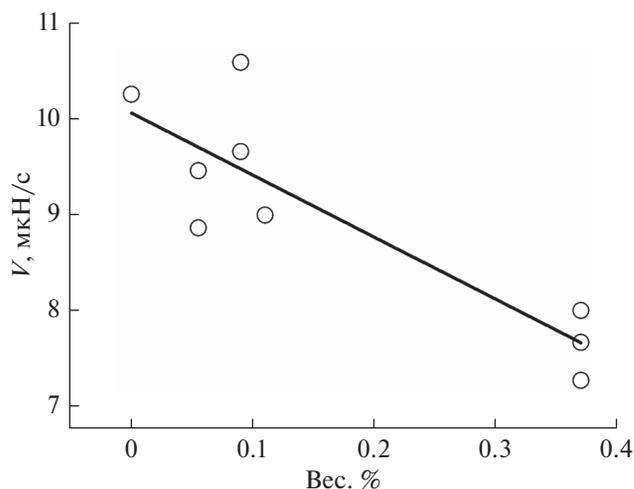


Рис. 4. Средняя скорость потери веса ПС + УНТ в ходе лазерной абляции в зависимости от массового содержания УНТ в композите. Время облучения лазером 15 с.

изменения нагрузки на платформу электронных микровесов от времени абляции, разработанный ранее для случая лазерной абляции ПТФЭ [10];

- удельный импульс отдачи газообразных продуктов ЛА индивидуального ПС и его композита с УНТ равен 5.80 и 7.6 мкН/Дж соответственно. С повышением предварительной дозы γ -облучения в композите снижается удельный импульс отдачи газообразных продуктов ЛА, а в стироле без УНТ его значение растет с дозой радиационной обработки мишени для ЛА.

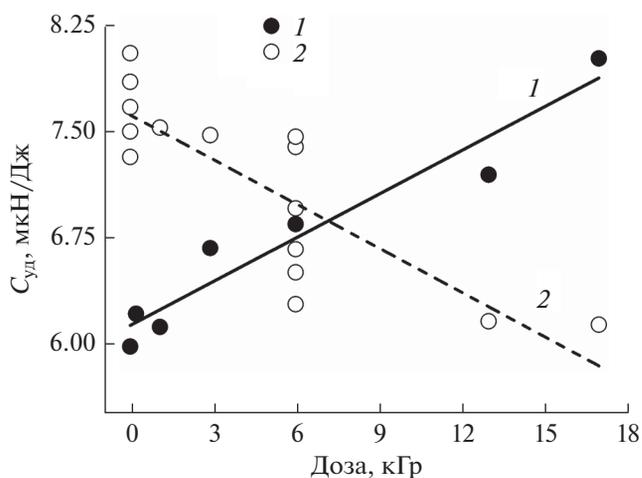


Рис. 5. Зависимость удельного импульса газообразных продуктов абляции ПС (1) и композита ПС+УНТ, содержащего 0.37 вес. % УНТ (2) от дозы предварительного γ -облучения. Время облучения лазером 15 с.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность доктору физико-математических наук А.В. Крестинину за оказанную помощь при проведении экспериментов на ультразвуковой мешалке.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90004 и частичной финансовой поддержке Госзадания АААА-А19-119041090087-4. С белорусской стороны работа поддержана ГПНИ “Многофункциональные и композиционные материалы”, подпрограмма 8.4 задание 4.2.2 НИР-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Micc M.M., Ketsdever A.D.* Micropropulsion for Small Spacecraft. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2000.
2. *Myrabo L.N., Lewis J.S.* Lightcraft. Flight handbook. Canada: Apogee Books, 2009. P. 284
3. *Резунков Ю.А.* // Изв. Вузов. Приборостроение. 2011. Т. 54. С. 712.
4. *Фролов И.А., Аллаяров С.Р., Толстопятов Е.М., Уткин А.В., Гракович П.Н., Иванов Л.Ф., Макаренко В.М.* // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. С. 64.
5. *Kaseem M., Hamad K., Ko Y. G.* // Eur. Polym. J. 2016.V. 79. P. 36.
6. *Zhao H., Sheng Q., Zheng J.* // Microchim. Acta. 2012. V.176. P. 177.
7. *Ilčíková M., Mrlík M., Sedláček T., Chorvát D., Krupa I., Šlouf M., Koynov K., Mosnáček J.* // Polymer. 2014. V. 55. P. 211.
8. *Osička J., Ilčíková M., Mrlík M., Ali M., Al-Maadeed S.A., Šlouf M., Tkac J., Kasák P.* // Materials & Design. 2016. V. 97. P. 300.
9. *Hua J., Wang Z., Xu L., Wang X., Zhao J., Li F.* // Materials Chemistry and Physics. 2013. V. 137. P. 694.
10. *Jelčić Ž., Ranogajec F.* // Polimeri. 2010. V. 31. P. 52.
11. *Allayarov S.R., Tolstopyatov E.M., Dixon D.A., Kalinin L.A., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Belov G.P., Golodkov O.N.* // Journal of Russian Laser Research. 2017. V. 38. P. 369.
12. *Allayarov S.R., Confer M.P., Dixon D.A., Rudneva T.N., Kalinin L.A., Tolstopyatov E.M., Frolov I.A., Ivanov L.F., Grakovich P.N., Golodkov O.N.* // Polymer Degradation and Stability. 2020. V. 181. 109331.
13. *Frolov I.A., Allayarov S.R., Kalinin L.A., Dixon D.A., Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F.* // Journal of Russian Laser Research. 2018. V. 39. P. 98.
14. *Allayarov S.R., Kalinin L.A., Tolstopyatov E.M., Grakovich P.N., Ivanov L.F., Dixon D. A.* // Journal of Russian Laser Research. 2017. V. 38. P. 364.
15. *Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Толстопятов Е.М., Гракович П.Н., Калинин Л.А., Добровольский Ю.А., Диксон Д.А.* // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. С. 65.
16. *Крестинин А.В., Дремова Н.Н., Кнерельман Е.И., Блинова Л.Н., Жигалина В.Г., Киселев Н.А.* // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. С. 30.
17. *Клопотов А.А., Тришкина Л.И., Солоницина Н.О.* Изучение движения тел при наличии сил вязкого трения. Основные представления о внутреннем трении: Методические указания. Томск: Издательство Томского государственного архитектурно – строительного университета, 2006. С. 14.
18. *Дерягин Б.В.* Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986.
19. *Battocchio P., Terragni J., Bazzanella N., Cestari C., Orlandi M., Burger W.J., Battiston R., Miotello A.* // Measurement Science and Technology. 2021. V. 32. P. 015901.
20. *Phipps C., Birkan M., Bohn W., Eckel H.-A. Horisawa H., Lippert T., Michaelis M., Rezunkov Yu., Sasoh A., Schall W., Scharring S., Sinko J.* // Journal of Propulsion and Power. 2010. V. 26. P. 609.
21. *Banhart F.* // Rep. Prog. Phys. 1999. V. 62. P. 1181.